

JP2001019421A

2001-1-23

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2001-19421(P2001-19421A)

(43)【公開日】

平成13年1月23日(2001. 1. 23)

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成13年1月23日(2001. 1. 23)

**Technical**

(54)【発明の名称】

シリカ分散液及びその製造方法

(51)【国際特許分類第7版】

C01B 33/141

// B01F 17/52

【FI】

C01B 33/141

B01F 17/52

【請求項の数】

6

【出願形態】

OL

【全頁数】

5

【テーマコード(参考)】

4D0774G072

【Fターム(参考)】

4D077 AB20 AC05 BA02 BA07 BA14 DD18Y  
DD19Y DD23Y DE16Y DE17Y DE18Y DE19Y  
DE20Y DE22Y DE32Y 4G072 AA28 AA38  
CC16 CC18 EE01 GG02 GG03 HH17 JJ42  
KK02 LL17 TT01 UU25 UU26 UU30

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2001 - 19421 (P2001 - 19421A )

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13 year January 23 days (2001.1 . 23)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13 year January 23 days (2001.1 . 23)

(54) [Title of Invention]

**SILICA DISPERSION AND ITS MANUFACTURING METHOD**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C01B 33/141

//B01F 17/52

[FI]

C01B 33/141

B01F 17/52

[Number of Claims]

6

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

5

[Theme Code (For Reference)]

4 D0774G072

[F Term (For Reference)]

4 D077 AB20 AC05 BA 02 BA 07 BA 14 DD18Y DD19Y  
DD23Y DE16Y DE17Y DE18Y DE19Y DE20Y DE22Y  
DE32Y 4G072 AA28 AA38 CC16 CC18 EE01 GG02 GG03  
HH17 JJ42 MM02 PP17 TT01 UU25 UU26 UU30

**JP2001019421A**

**2001-1-23**

MM02 PP17 TT01 UU25 UU26 UU30

**Filing**

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平11-192669

Japan Patent Application Hei 11 - 192669

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成11年7月7日(1999. 7. 7)

1999 July 7 days (1999.7 . 7)

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000005980

000005980

【氏名又は名称】

[Name]

三菱製紙株式会社

**MITSUBISHI PAPER MILLS LTD. (DB 69-054-4192 )**

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Marunouchi 3-4-2

**Inventors**

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

徳永 幸雄

Tokunaga Yukio

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内

Inside of Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Marunouchi 3-4-2  
Mitsubishi Paper Mills Ltd. (DB 69-054-4192 )

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

芦田 哲也

Ashida Tetsuya

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内

Inside of Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Marunouchi 3-4-2  
Mitsubishi Paper Mills Ltd. (DB 69-054-4192 )

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

杉田 元

Sugita origin

【住所又は居所】

[Address]

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内

Inside of Tokyo Prefecture Chiyoda-ku Marunouchi 3-4-2  
Mitsubishi Paper Mills Ltd. (DB 69-054-4192 )

## Abstract

## (57)【要約】

## 【課題】

高濃度で凝集沈降の起こりにくいシリカ分散液を提供することである。

## 【解決手段】

(1)一次粒子の平均粒径が 50nm 以下のシリカ微粒子の分散液において、該分散液が平均分子量 10 万以下のカチオンポリマーを含有することを特徴とするシリカ分散液。

(2)水を主体とする分散媒中に、シリカ微粒子を添加して予備混合する際、20 deg C 以下で予備混合するシリカ分散液の製造方法。

## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一次粒子の平均粒径が 50nm 以下のシリカ微粒子の分散液において、該分散液が平均分子量 10 万以下のカチオンポリマーを含有することを特徴とするシリカ分散液。

## 【請求項 2】

前記カチオンポリマーがポリジアリルアミン誘導体の構成単位を有するカチオンポリマーである請求項 1 に記載のシリカ分散液。

## 【請求項 3】

前記シリカ分散液のシリカ微粒子の濃度が 15 重量%以上である請求項 1 または 2 に記載のシリカ分散液。

## 【請求項 4】

前記シリカ分散液のシリカ微粒子が気相法シリカである請求項 1、2 また 3 に記載のシリカ分散液。

## 【請求項 5】

水を主体とする分散媒中に平均一次粒子径が 50nm 以下のシリカ微粒子を添加、混合してシリカスラリーを作製した後、該シリカスラリーを分散機で分散するシリカ分散液の製造方法において、前記シリカスラリーを作製する際、20 deg C 以下の温度で行うことを特徴とするシリカ分散液の製造方法。

## (57) [Abstract]

## [Problems to be Solved by the Invention]

It is to offer silica dispersion where coagulation and settling is difficult to happen with high concentration.

## [Means to Solve the Problems]

average particle diameter of (1) primary particle said dispersion contains cationic polymer of average molecular weight 10 0,000 or less in dispersion of silica fine particle of 50 nm or less, silica dispersion. which is made feature

Adding silica fine particle in dispersion medium which designates (2) water as the main component, when preparatory mixing doing, with 20 deg C or less preparatory mixing manufacturing method. of silica dispersion which is done

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

average particle diameter of primary particle said dispersion contains cationic polymer of average molecular weight 10 0,000 or less in dispersion of silica fine particle of 50 nm or less, silica dispersion. which is made feature

## [Claim 2]

silica dispersion. which is stated in Claim 1 which is a cationic polymer where theaforementioned cationic polymer has constituting unit of poly diallyl amine derivative

## [Claim 3]

silica dispersion. which is stated in Claim 1 or 2 where concentration of silica fine particle ofaforementioned silica dispersion is 15 weight % or more

## [Claim 4]

silica dispersion. which is stated in Claim 1, 2 and 3 silica fine particle of theaforementioned silica dispersion is gas phase method silica

## [Claim 5]

In dispersion medium which designates water as main component average primary particle diameter addingand mixing silica fine particle of 50 nm or less after producing silica slurry, whenproducing aforementioned silica slurry in manufacturing method of silica dispersion whichdisperses said silica slurry with dispersing machine, manufacturing method. of silica dispersion which itdoes with temperature of 20 deg C or less and makes feature

## 【請求項 6】

前記水を主体とする分散媒中に平均分子量が 10 万以下のカチオンポリマーを含有することを特徴とする請求項 5 に記載のシリカ分散液の製造方法。

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はシリカ分散液及びその製造方法に関する。

詳しくは、高濃度で経時安定性の高いシリカ分散液及びその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

シリカ分散液は、シリコンに代表される半導体ウエハーを研磨するときや IC 製造工程中で絶縁層などを研磨するときの研磨剤、メガネレンズなどのプラスチック用ハードコート剤、インクジェット用記録材料や OHP 用コート剤、さらには、各種フィルムのアンチブロッキング剤、ガラス繊維等の接着助剤、エマルジョンやワックス等の安定剤として使用されている。

## 【0003】

このようなシリカ分散液としては、四塩化珪素を原料として酸水素炎中で燃焼させて作る気相法シリカ(ヒュームドシリカ)、珪酸ソーダを中和して作る沈澱法シリカやゲル法シリカといった、いわゆる湿式シリカ、あるいは、珪素のアルコキシドを原料としてアルカリ性もしくは酸性の含水有機溶媒中で加水分解して作るゾルゲル法シリカが優れており、かかるシリカを使用したシリカ分散液が注目されている。

これらのシリカ分散液は、上記シリカ微粒子を高圧ホモジナイザー、ボールミル等の分散機で分散媒(水や有機溶剤又はそれらの混合物)に分散されて作られる。

## 【0004】

しかしながら、これらの分散液は、保管中に凝集沈降が起こるという問題があった。

特に、水を主体とする分散媒で 15 重量%以上のシリカ濃度の分散液で上記問題は顕著になった。

## [Claim 6]

average molecular weight contains cationic polymer of 100,000 or less in dispersion medium which designates aforementioned water as main component manufacturing method. of the silica dispersion which is stated in Claim 5 which is made feature

## [Description of the Invention]

## [0001]

## [Technological Field of Invention]

this invention regards silica dispersion and its manufacturing method.

Details regard silica dispersion and its manufacturing method where stability over time is high with high concentration.

## [0002]

## [Prior Art]

silica dispersion when grinding semiconductor wafer— which is represented in silicon and when grinding insulating layer etc in IC production process, recording material for the hard coating agent, inkjet of abrasive, eyeglass lens or other plastic and coating agent, for transparency furthermore, is used as antiblocking agent, glass fiber or other adhesion aid, emulsion and wax or other stabilizer of various film.

## [0003]

As this kind of silica dispersion, burning is made gas phase method silica which (fumed silica), neutralizing silicon acid soda in acid hydrogen flame with silicon tetrachloride as the starting material, you called precipitation silica and gel method silica which it makes, hydrolysis doing in water containing organic solvent of alkaline or acidic with alkoxide of the so-called wet type silica, or silicon as starting material, sol-gel method silica which it makes is superior, silica dispersion which uses this silica is observed.

These silica dispersion are made, being dispersed above-mentioned silica fine particle by the dispersion medium (Water and organic solvent or mixture of those) with high pressure homogenizer, ball mill or other dispersing machine.

## [0004]

But, these dispersion, while keeping had problem that coagulation and settling happens.

Especially, with dispersion medium which designates water as main component with dispersion of silica concentration of 15 weight % or more above-mentioned problem became remarkable

更に超微粒子のシリカ、即ち平均一次粒子径が 50nm 以下の微粒子シリカの場合に上記問題は起こりやすかった。

【0005】

また、高濃度のシリカ分散液は、物流を考慮した場合コスト面で非常に有利である。

従って、高濃度のシリカ分散液を安定して製造する方法が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、高濃度で凝集沈降の起こりにくいシリカ分散液を提供することである。

本発明の他の目的は、高濃度のシリカ分散液を安定に製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の発明によって達成された。

(1)一次粒子の平均粒径が 50nm 以下のシリカ微粒子の分散液において、該分散液が平均分子量 10 万以下のカチオンポリマーを含有することを特徴とするシリカ分散液。

(2)水を主体とする分散媒中に平均一次粒子径が 50nm 以下のシリカ微粒子を添加、混合してシリカスラリーを作製した後、該シリカスラリーを分散機で分散するシリカ分散液の製造方法において、前記シリカスラリーを作製する際、20 deg C 以下の温度で行うことを特徴とするシリカ分散液の製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられる合成シリカには、湿式法によるものと気相法によるものがある。

通常シリカ微粒子といえば湿式法シリカを指す場合が多い。

湿式法シリカとしては、1 ケイ酸ナトリウムの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して

remarkable.

Furthermore when silica, namely average primary particle diameter of ultrafine particle is fine particle silica of 50 nm or less, above-mentioned problem was easy to happen.

[0005]

In addition, silica dispersion of high concentration, when physical distribution is considered, is very profitable with cost aspect.

Therefore, stabilizing silica dispersion of high concentration, method which it produces is desired.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

Therefore, objective of this invention is to offer silica dispersion where the coagulation and settling is difficult to happen with high concentration.

Other objective of this invention is to offer method which produces the silica dispersion of high concentration in stability.

[0007]

[Means to Solve the Problems]

Above-mentioned objective of this invention was achieved with invention below.

average particle diameter of (1) primary particle said dispersion contains cationic polymer of average molecular weight 10 0,000 or less in dispersion of silica fine particle of 50 nm or less, silica dispersion. which is made feature

In dispersion medium which designates (2) water as main component average primary particle diameter adding and mixing silica fine particle of 50 nm or less after producing silica slurry, when producing aforementioned silica slurry in manufacturing method of silica dispersion which disperses said silica slurry with dispersing machine, manufacturing method. of silica dispersion which it does with temperature of 20 deg C or less and makes feature

[0008]

[Embodiment of the Invention]

Below, this invention is explained in detail.

In synthetic silica which is used for this invention, with wet method there is a thing with thing and gas phase method.

Usually if you mention silica fine particle, when it points to wet method silica is many.

As wet method silica, silica sol, which is acquired through rehydrolysis and the ion exchange resin layer or heat ageing

得られるシリカゾル、または 2 このシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、3 シリカゾルをゲル化させ、その生成条件を変えることによって数ミクロンから 10 ミクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更には 4 シリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を加熱生成させて得られるもののようなケイ酸を主体とする合成ケイ酸化合物等がある。

【0009】

また、気相法シリカ(ヒュームドシリカ)は、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。

具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。

気相法シリカは日本アエロジル株式会社からアエロジル、トクヤマ(株)から QS タイプとして市販されており入手することができる。

【0010】

本発明のカチオンポリマーを用いた分散液は、特に気相法シリカを用いた場合に有効である。

その中でも、特に一次平均粒径が 3~15nm で、かつ BET 法による比表面積が 200m<sup>2</sup>/g 以上、更には 250~500m<sup>2</sup>/g である気相法シリカの分散液に好適である。

【0011】

本発明で云う BET 法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から 1g の試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。

通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ、吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。

多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なもの、Brunauer、Emmett、Teller の式であって BET 式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。

BET 式に基づいて吸着量を求め、吸着分子 1 個が表面で占める面積を掛けて、表面積が得られ

doing 2 these silica sol, gelation doing colloidal silica、3 silica sol which is acquired with acid etc of 1 I acid sodium, production condition is changed, silica gel、which has become three-dimensional secondary particle where the primary particle of 10 micron rank does siloxane bond from several micrometers with furthermore heating forming 4 silica sol、sodium silicate、sodium aluminate, etc there is a synthetic silicic acid chemical compound etc which designates silicic acid like those which are acquired as main component.

【0009】

In addition, as for gas phase method silica (fumed silica), also dry method is called vis-a-vis wet method, is made generally with flame hydrolysis method.

Concretely method which with hydrogen and oxygen burning, makes tetrachlorosilane is known generally, but you can use also methyl trichlorosilane and the trichlorosilane or other silanes, in place of tetrachlorosilane with state which it mixes with the alone or tetrachlorosilane.

gas phase method silica can be marketed can procure from Nippon Aerosil Co. Ltd. (DB 69-070-2188) as QStype from Aerosil、Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716) Ltd. and.

【0010】

dispersion which uses cationic polymer of this invention, when especially gas phase method silica is used, is effective.

Even among those, especially primary average particle diameter with 3 - 15 nm, at sametime with BET method specific surface area 200 m<sup>2</sup>/g or more、furthermore is ideal in the dispersion of gas phase method silica which is 250 - 500 m<sup>2</sup>/g.

【0011】

BET method as it is called in this invention with one of surface area measurement method of powder, is method which seeks total surface area、namely specific surface area which sample of 1 g has from adsorption isotherm with gas phase adsorption method.

As usual adsorption gas, nitrogen gas to be many method which is measured from pressure of suffering adsorption gas, or change of volume has mainly been used using and adsorbed amount.

Although isotherm of multi molecular adsorption is displayed, most prominent one is called BET equation with formula of Brunauer, Emmett、teller and is widely used for surface area decision.

adsorbed amount is sought on basis of BET equation, applying surface area which adsorbed molecule 1 occupies

る。

【0012】

本発明に用いられるカチオンポリマーとしては、1~3 級アミノ基、4 級アンモニウム塩基あるいはホスホニウム塩基を有するポリマー等が用いられる。

中でも水溶性ポリマーが好ましく、特に平均分子量が 5 万以下のポリマーが好ましい。

【0013】

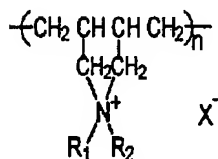
上記カチオンポリマーの中でも、特にポリジアルリルアミン誘導体の構成単位を有するカチオンポリマーが好ましく、下記一般式(1)、(2)、(3)又は(4)で表される構造を構成単位とするカチオンポリマーである。

これらの誘導体はジアルリルアミン化合物の環化縮合によって得られ、シャロール DC902P(第一工業製薬)、ジェットフィックス 110(里田化工)、ユニセンス CP-101~103(センカ)、PAS-H(日東紡績社)として市販されている。

【0014】

【化 1】

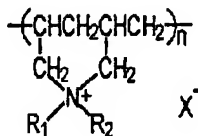
一般式 (1)



【0015】

【化 2】

一般式 (2)



【0016】

【化 3】

with surface, surface area is acquired.

【0012】

It can use polymer etc which possesses 1 - tertiary amino group、quaternary ammonium salt group or phosphonium salt group as cationic polymer which is used for this invention.

water soluble polymer is desirable even among them, especially average molecular weight polymer of 50,000 or less is desirable.

【0013】

cationic polymer which possesses constituting unit of especially poly diallyl amine derivative is desirable even in above-mentioned cationic polymer, below-mentioned general formula (1), (2), it is a cationic polymer which designates structure which is displayed with (3) or (4) as constituting unit.

These derivative are acquired with cyclization condensation of diallyl amine compound, are marketed Shalol DC902P (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. (DB 69-055-7798 )), jet fix 110 (Satoda chemical engineering), Uni sense CP-101~103 (Senka ), PAS-H (Nitto Boseki Co. Ltd. (DB 69-053-9622 ) corporation) as.

【0014】

[Chemical Formula 1]

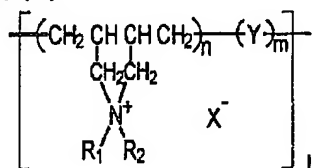
【0015】

[Chemical Formula 2]

【0016】

[Chemical Formula 3]

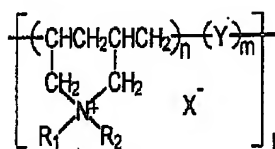
一般式 (3)



[0017]

[化 4]

一般式 (4)



[0018]

一般式(1)、(2)、(3)及び(4)において、 $R_1$  及び  $R_2$  は各々、水素原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、またはヒドロキシエチル基等の置換アルキル基を表し、 $Y$  はラジカル重合可能なモノマー(例えば、スルホニル、アクリルアミド及びその誘導体、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等)を表す。

また、一般式 (3) 及び (4) において、 $n/m=9/1\sim 2/8$ 、 $l=5\sim 10000$  である。

$X$  はアニオンを表す。

[0019]

一般式(3)又は(4)で示されるポリジアリルアミンの誘導体の具体的な例としては、特開昭 60-83882 号公報記載の  $\text{SO}_2$  基を繰り返し単位に含むもの、特開平 1-9776 号公報に記載されているアクリルアミドとの共重合体等が挙げられる。

本発明に用いられるポリジアリルアミン誘導体のカチオンポリマーの平均分子量は、2,000~5万程度がより好ましい。

[0020]

上記カチオンポリマーの使用量はシリカ微粒子に対して 1~10 重量%が好ましい。

[0021]

本発明のシリカ分散液は、高濃度、即ちシリカが 15 重量%以上、更には 18 重量%以上であっても、長期間に渡って分散安定性が保たれる。

[0017]

[Chemical Formula 4]

[0018]

In general formula (1), (2), (3) and (4),  $R_1$  and  $R_2$  each, display hydrogen atom, methyl group, ethyl group or other alkyl group, or hydroxyethyl group or other substituted alkyl group,  $Y$  displays radically polymerizable monomer (for example sulfonyl, acrylamide and its derivative, acrylic acid ester, methacrylic acid ester etc).

In addition, it is a  $n/m=9/1\sim 2/8$ ,  $l=5\sim 10000$  in general formula (3) and (4).

$X$  displays anion.

[0019]

Those which include  $\text{SO}_2$  basis which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-83882 disclosure as concrete example of derivative of poly diallyl amine which is shown with general formula (3) or (4), in repeat unit. You can list copolymer etc of acrylamide which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 9776 disclosure.

As for average molecular weight of cationic polymer of poly diallyl amine derivative which is used for the this invention, 2,000 - 50,000 extent are more desirable.

[0020]

As for amount used of above-mentioned cationic polymer 1 - 10 weight% are desirable vis-a-vis silica fine particle.

[0021]

As for silica dispersion of this invention, high concentration, namely silica 15 weight % or more, furthermore, dispersion stability is maintained with as much as 18 weight % or more



ても、長期間に渡って分散安定性が保たれる。

【0022】

本発明のシリカ分散液に用いられる分散媒は、水を主体とするものであるが、少量の有機溶剤(低級アルコールや酢酸エチル等の低沸点溶剤)を含んでもよい。

その場合、有機溶剤は全分散媒に対して 20 重量%以下、更には 10 重量%以下であることが好ましい。

【0023】

次に、本発明のシリカ分散液の製造方法を説明する。

通常、シリカ分散液は、水等の分散媒にシリカ微粒子を添加し混合(予備混合)してシリカスラリーを作製し、このシリカスラリーを分散機、例えば高圧ホモジナイザーやボールミルで分散する。

高圧ホモジナイザーを用いた分散は、例えば特開平 10-31064 号公報に記載の方法を用いることができる。

また、上記シリカスラリーを高圧ホモジナイザーで処理する回数は、1~数十回の範囲から選ばれる。

【0024】

カチオンポリマーは、シリカ微粒子を添加する前の分散媒中に添加してもよいし、予備混合中あるいは分散終了後に添加してもよい。

好ましくは、カチオンポリマーは、シリカ微粒子を添加する前の分散媒中に添加することが好ましい。

これによって、より安定した分散液が得られる。

【0025】

本発明において、予備混合するときの液温は、20 deg C 以下が好ましい。

特に 15 deg C 以下が好ましい。

これによって、高濃度のシリカスラリーが安定して作製できる。

この場合、シリカ微粒子を添加する前の分散媒を 20 deg C 以下の温度にしておいてもよいし、予備混合中に冷却して 20 deg C 以下に下げてもよい。

また、シリカスラリーの温度が 20 deg C 以下、さらには 15 deg C 以下の状態で分散機に注入す

over the long period.

【0022】

dispersion medium which is used for silica dispersion of this invention is something which designates water as main component, but it is possible to include the organic solvent (lower alcohol and ethylacetate or other low boiling point solvent) of trace.

In that case, organic solvent 20 weight % or less, furthermore is 10 weight % or less vis-a-vis all dispersion medium, it is desirable.

【0023】

Next, manufacturing method of silica dispersion of this invention is explained.

Usually, silica dispersion adds silica fine particle to water or other dispersion medium and mixes and produces (preparatory mixing) silica slurry, disperses this silica slurry with dispersing machine, for example high pressure homogenizer and the ball mill.

Dispersion which uses high pressure homogenizer can use method which is stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-31 064 disclosure.

In addition, number of times which treats above-mentioned silica slurry with the high pressure homogenizer is chosen from range of 1 - several tens of times.

【0024】

Before adding silica fine particle, it is possible to add cationic polymer, in dispersion medium and, it is possible to add in preparatory mixing or after dispersion ending.

Before adding silica fine particle, adds preferably, cationic polymer, in dispersion medium is desirable.

Now, from dispersion which is stabilized is acquired.

【0025】

Regarding to this invention, when preparatory mixing doing, as for liquid temperature, 20 deg C or less is desirable.

Or less of especially 15 deg C is desirable.

Now, silica slurry of high concentration stabilizing, it can produce.

In this case, before adding silica fine particle, it is possible to designate the dispersion medium as temperature of 20 deg C or less and, cooling in preparatory mixing, it is possible to lower 20 deg C or less.

In addition, temperature of silica slurry 20 deg C or less, furthermore filling to dispersing machine with state of 15 deg

るのが好ましい。

これによって更に安定した分散液が得られる。

【0026】

予備混合は、通常のプロペラ攪拌、タービン型攪拌、ホモミキサー型攪拌、超音波攪拌等で行うことができる。

【0027】

本発明の分散液の製造方法によって、シリカ濃度が15重量%の高濃度の分散液が安定して製造できる。

特に18重量%以上の高濃度に好適である。

【0028】

また、分散液中のシリカ濃度をより高濃度にするために、段階的にシリカを添加する方法を採用することができる。

【0029】

本発明のシリカ分散液は、前述したように各種用途に適用できるが、特にインクジェット記録用シートのインク受容層を構成するシリカ微粒子として用いるのに適している。

【0030】

【実施例】

実施例 1

次のようにして、シリカ分散液を作製した。

尚、部とは重量部を表す。

【0031】

<分散液処方> 水 430部 変性エタノール 22部 ポリジアルアミン誘導体のカチオンポリマー 3部 (ジメチルジアルアンモニウムクロライドホモポリマー 第一工業製薬(株)製、シャロール DC902P、平均分子量 9000) 気相法シリカ 100部

<dispersion formulation> cationic polymer 3 part (dimethyl diallyl ammonium chloride homopolymer Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. (DB 69-055-7798) make, Shalol DC902P, average molecular weight 9000) gas phase method silica 100 parts of water 430 part denatured ethanol 22 part poly diallyl amine derivative

(平均一次粒径7nm、BET 法による比表	面積300m <sup>2</sup> /g	)
With average primary particle diameter 7 nm、BET method ratio chart	surface area 300 m <sup>2</sup> /g	)

【0032】

分散媒の水と変性エタノールの中にカチオンポリマーを添加し、次いで気相法シリカを添加し予

C or less is desirable.

Furthermore dispersion which is stabilized is acquired now.

【0026】

preparatory mixing, does with conventional propeller agitation, turbine type agitation, homogenizer type agitation and ultrasound agitation etc, it is possible.

【0027】

With manufacturing method of dispersion of this invention, silica concentration stabilizing, the dispersion of high concentration of 15 weight% it can produce.

It is ideal in high concentration of especially 18 weight % or more.

【0028】

In addition, in order to designate from silica concentration in dispersion as the high concentration, method which adds silica to stepwise can be adopted.

【0029】

As mentioned earlier, it can apply silica dispersion of this invention, to various application, but it is suitable in order to use as silica fine particle which forms the ink-receiving layer of especially ink jet recording sheet.

【0030】

【Working Example(s)】

Working Example 1

Following way, silica dispersion was produced.

Furthermore section parts by weight is displayed.

【0031】

【0032】

It added cationic polymer to water of dispersion medium, and in denatured ethanol added gas phase method silica next and

備混合してシリカスラリーを作製した。

次にこのシリカスラリーを高圧ホモジナイザーで1回処理して、シリカ濃度が約18重量%のシリカ分散液を作製した。

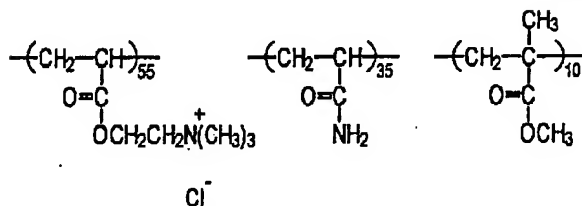
【0033】

#### 実施例 2

実施例 1 の分散液処方のポリジアリルアミン誘導体のカチオンポリマーに代えて、下記化 5(平均分子量 1 万)のカチオンポリマーを用いる以外は同様にしてシリカ分散液を作製した。

【0034】

【化 5】



【0035】

#### 比較例 1

上記実施例 1 の分散液処分からカチオンポリマーを除いた以外は同様にしてシリカ分散液を作製した。

【0036】

上記実施例 1、2 及び比較例 1 の分散液を保存経時し、凝集状態及び沈降状態を観察した。

その結果、実施例 1 は 2 ヶ月でも凝集沈降はおこらず、実施例 2 は 1 ヶ月で僅かに凝集沈降があり、比較例 1 は 6 日間で凝集沈降を起こしていた。

【0037】

#### 実施例 3

次のようにして、シリカ分散液を作製した。

尚、部とは重量部を表す。

水 350 部

変性エタノール 17 部

preparatory mixing did and produced silica slurry.

one time treating this silica slurry next with high pressure homogenizer, silica concentration produced silica dispersion of approximately 18 weight%.

【0033】

#### Working Example 2

Replacing to cationic polymer of poly diallyl amine derivative of dispersion formulation of Working Example 1, other than using cationic polymer of below-mentioned Chemical Formula 5 (average molecular weight 10,000), it produced the silica dispersion with as similar.

【0034】

[Chemical Formula 5]

【0035】

#### Comparative Example 1

Other than excluding cationic polymer from dispersion formulation of above-mentioned Working Example 1, silica dispersion was produced with as similar.

【0036】

Above-mentioned Working Example 1, 2 and dispersion of Comparative Example 1 retention passage of time were done, agglomerated state and settling state were observed.

As a result, as for Working Example 1 as for coagulation and settling it happened with less than 2 months, Working Example 2 was a coagulation and settling barely with 1 month, as for the Comparative Example 1 coagulation and settling was to happen with 6 day.

【0037】

#### Working Example 3

Following way, silica dispersion was produced.

Furthermore section parts by weight is displayed.

<dispersion formulation>

Water 350 part

denatured ethanol 17 part

ポリジアリルアミン誘導体のカチオンポリマー 3 部

(ジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー 第一工業製薬(株)製、シャロール DC902P、平均分子量 9000)

気相法シリカ 100 部

(平均一次粒径 7nm、BET 法による比表面積 300m<sup>2</sup>/g)

[0038]

分散媒の水と変性エタノールの中にカチオンポリマーを添加し、次いで気相法シリカを添加し予備混合してシリカスラリーを作製した。

次にこのシリカスラリーを高圧ホモジナイザーで 1 回処理して、シリカ濃度が約 21 重量%のシリカ分散液を作製した。

前記予備混合時の液温を 23 deg C、17 deg C、及び 13 deg C に変化して行った。

23 deg C で予備混合を行ったものは、17 deg C で予備混合を行ったものに比べて、シリカスラリーを作るのに 2 倍の時間を要し、13 deg C で行ったものに比べて 3 倍の時間を要した。

また、出来上がったシリカ分散液の経時安定性についても、17 deg C 及び 13 deg C で予備混合を行ったものは、1 ヶ月以上安定であったが、23 deg C で予備混合を行ったものは、1 ヶ月までに凝集沈降を起こした。

[0039]

【発明の効果】

本発明によれば、保存経時の安定したシリカ分散液が得られる。

特にシリカ濃度が 15 重量%の高濃度の分散液では、経時で凝集沈降が起こりやすく、このような高濃度の分散液に好適である。

また、カチオンポリマーの中でも、特に平均分子量が 2000~5 万の水溶性のポリジアリルアミン誘導体の構成単位を有するカチオンポリマーが、極めて安定なシリカ分散液の作製に有用である。

更に、本発明は、一次平均粒子径が 3~15nm で BET 法による比表面積が 200m<sup>2</sup>/g 以上の気相法シリカの分散液に有効である。

cationic polymer 3 part of poly diallyl amine derivative

(dimethyl diallyl ammonium chloride homopolymer Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd. (DB 69-055-7798 ) make, Shallol DC902P、average molecular weight 9000 )

gas phase method silica 100 parts

(With average primary particle diameter 7 nm、BET method specific surface area 300m<sup>2</sup>/g )

[0038]

It added cationic polymer to water of dispersion medium, and in denatured ethanol added gas phase method silica next and preparatory mixing did and produced silica slurry.

one time treating this silica slurry next with high pressure homogenizer, silica concentration produced silica dispersion of approximately 21 weight%.

Changing in 23 deg C、17 deg C、and 13 deg C, it did liquid temperature at time of theaforementioned preparatory mixing.

Those which did preparatory mixing with 23 deg C although silica slurry is made incomparision with those which did preparatory mixing with 17 deg C, 2 -fold required time, required time of 3 times in comparision with thosewhich were done with 13 deg C.

In addition, concerning stability over time of silica dispersion which is completed,those which did preparatory mixing with 17 deg C and 13 deg C were one month or more stability, but as for those which did preparatory mixing with 23 deg C, the coagulation and settling happened to 1 month.

[0039]

[Effects of the Invention]

According to this invention, silica dispersion which retention passage of time stabilizesis acquired.

Especially, silica concentration with dispersion of high concentration of 15 weight%, with passage of time coagulation and settling is easy to happen, ideal in dispersion of this kindof high concentration.

In addition, even in cationic polymer, cationic polymer where especially average molecular weight has constituting unit of water soluble poly diallyl amine derivative 2000 - 50,000, quite stability is useful inproduction of silica dispersion.

Furthermore, as for this invention, primary average particle diameter with 3 - 15 nm specific surface area is effective to dispersion of gas phase method silica of 200 m<sup>2</sup>/g or more with BET method .

**JP2001019421A**

**2001-1-23**

また、シリカスラリーを作成するときの予備混合の温度を 20 deg C 以下にすることによって、予備混合を迅速に行い、かつ経時安定性の高い分散液が得られる。

In addition, when drawing up silica slurry, temperature of preparatory mixing is designated as 20 deg C or less, preparatory mixing is done quickly with, dispersion where at same time stability over time is high is acquired.

